

ABSTRACT FOR 113763

-2- (WPAT)

ACCESSION NUMBER
TITLE

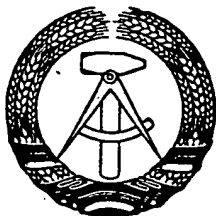
75-52571W/32 (52571W)
Polymn. of 1,3-diolefins to cis-1,4-polydiolefins
- using electron-rich metal (pref. nickel)
complexes in combination with Lewis acids

DERWENT CLASSES
PATENT ASSIGNEE
NUMBER OF PATENTS
PATENT FAMILY
PRIORITY
INT'L. PATENT CLASS.
ABSTRACT

A12
(WALT/) WALTHER D
1
DD-113763-A 75.06.20 (7532)
74.08.09 74DD-180412
C08F-001/76 C08F-003/02
Polydiolefins with predominantly cis-1,4 structure
are obtd. by polymerising 1,3-diolefins (in opt.
presence of inert solvents) with the aid of
electron-rich sub-Gp. 8 metal-complexes (pref. Ni)
having formula $ML_2ML(RR_1R_2)_2$, in combination with
Lewis acids comprising metal halides. M is a
sub-Gp. 8 metal (pref. Ni), R, R 1, R2 are alkyls,
cycloalkyls, aryls or substd. aryls, L is a
divalent ligand adapted to form chelate rings and
contg. a conjugated 4-pi-electron system, and Y is
a monofunctional Schiff's base.
Bis-(benzyl-bis-phenylimino)-Ni or
(bis-triphenylphosphin)-(benzaldehydephenylimin)-N-
i is suitable. The metal halide may be Al-bromide
or -chloride. High catalytic activity giving
superior yield of 1,4-cis polymer. No toxic CO is
formed in prepn. of the catalyst. The catalyst is
rel. stable in air.

Best Available Copy

Deutsche
Demokratische
Republik



Amt
für Erfindungs-
und Patentwesen

PATENTSCHRIFT 113 763

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

Zusatzpatent zum Patent: —

Anmeldetag: 09.08.74
(WP C 08 f / 180 412)

Priorität: —

Ausgabetag: 20.06.75

Int. Cl.:
C 08 f, 1/76
C 08 f, 3/02

Kl.:
39 b4, 1/76
39 b4, 3/02

THE BRITISH LIBRARY

10 JUL 1975

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Erfinder: Walther, Dr. Dirk;
Dinjus, Dr. Eckhard

zugleich

Inhaber:

Verfahren zur Polymerisation von 1,3-Diolefinen
zu Polymeren mit vorwiegend cis-1,4-Struktur

113 763

3 Seiten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von 1,3-Diolefinen mittels eines Katalysators, das zu Polymeren mit überwiegend cis-1,4-Struktur führt.

Es ist bekannt, daß Diolefine durch katalytische Polymerisation in Polymeren mit großem cis-1,4-Strukturanteil überführt werden können, wenn als Katalysator eine Übergangsmetallverbindung verwendet wird, die mit Verbindungen, die eine Metall-Kohlenstoff- und/oder Metall-Wasserstoffbindungen aufweisen, umgesetzt wird. Es ist weiter bekannt, das Metall(O)- und Metall(I)-Verbindungen der 8. Nebengruppe des Periodensystems in Kombination mit Lewis-Säuren zur Herstellung von Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomanteilen verwendet werden. Metallcarbonylverbindungen nach Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen und/oder Lewis-Säuren zur Polymerisation von 1,3-Diolefinen kennt man ebenfalls. Auch lassen sich 1,3-Diolefine in Anwesenheit von Komplexverbindungen der 8. Nebengruppe, vorzugsweise durch Gemischtligandenkomplexen des Nickel(O) mit Neutralliganden der 5. Hauptgruppe und zweizähligen Neutralliganden mit den Haftatomen N und/oder P und Lewis-Säuren polymerisieren, wobei Polymere mit überwiegend cis-1,4-Struktur entstehen.

Der Nachteil einiger der verwendeten Katalysatoren besteht in seiner geringen Katalysatorenaktivität, gemessen an der Zeitausbeute, wenn bei geringem Anteil an Gel ein hoher Anteil an 1,4-cis-Polymeren anfallen soll.

Weitere beschriebene Katalysatoren haben den Nachteil, daß bei der Herstellung des Katalysators das sehr giftige Kohlenmonoxid entsteht, das durch Spülen mit Inertgas entfernt werden muß, oder das Polymere entstehen, die einen hohen Gelanteil, geringe Stereoregularität und eine enge Molmasseverteilung besitzen, so daß die Polymerenverarbeitung schwierig ist. Außerdem sind die zu verwendeten Organoaluminiumverbindungen feuergefährlich und teuer.

Darüber hinaus sind andere beschriebene Katalysatoren sehr luftempfindlich und die zu deren Bereitung notwendigen zweizähligen Neutralliganden, vorzugsweise 2,2-Dipyridyl, sehr teuer.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Gewinnung von Polymeren durch Polymerisation von 1,3-Diolefinen zu entwickeln, wobei die Polymere überwiegend cis-1,4-Struktur besitzen sollen und infolge eines nur geringen Anteils an Gel, großer Stereoregularität und einer günstigen Molmassenverteilung leicht verarbeitet werden können und giftige oder leicht entzündliche Stoffe, wie z.B. Kohlenmonoxid oder Aluminiumorganoverbindungen weder entstehen noch bei der Katalysatorbereitung verwendet werden sollen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß 1,3-Diolefine mit Hilfe von elektronenreichen Metallkomplexverbindungen der 8. Nebengruppe, vorzugsweise des Nickels mit der allgemeinen Zusammensetzung ML_2 , $ML(R,R',R''P)_2$ und $MY(R,R',R''P)_2$ in Kombination mit Lewis-Säuren, bestehend aus Metallhalogeniden, in an sich bekannter Weise polymerisiert werden, wobei M ein Metall der 8. Nebengruppe, insbesondere Nickel ist, R,R',R'' Alkylreste, Cycloalkylreste, Arylreste oder substituierte Arylreste sind, L ein zweizähliger Ligand ist, der zur Ausbildung von Chelatringen geeignet ist und ein konjugiertes 4 π -Elektronensystem enthält und Y eine monofunktionelle Schiff'sche Base ist.

Geeignete elektronenreiche Metallkomplexe sind beispielsweise:

Bis-(benzil-bis-p-tolyimin)nickel,

Bis-(benzil-bis-phenylimin)nickel,

(Benzil-bis-phenylimin)-bis(triphenylphosphin)nickel,

Bis(triphenylphosphin)-(benzaldehydphenylimin)nickel.

Lewis-Säuren können beispielsweise Aluminiumbromid, Aluminiumchlorid, Bortrifluorid oder Titanatetrachlorid sein. Das Molverhältnis zwischen Übergangsmetallkomplex und Lewis-Säure kann zwischen 1 : 4 bis 1 : 40 liegen, wobei andere Verhältnisse möglich sind, aber keinen Vorteil bieten. Es können Katalysatorkonzentrationen von 10^{-1} bis etwa 10^{-5} mol je Liter Lösungsmittel eingesetzt werden; außerdem können die Lösungen neben den 1,3-Diolefinen auch Monoolefine enthalten, die die Polymerisation nicht stören. Die Polymerisationsbedingungen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in weiten Grenzen variiert werden. Es kann bei Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck gearbeitet werden. Die Temperatur kann ebenfalls weitgehend variiert werden. Die Polymerisation verläuft bei Temperaturen zwischen -30 und 100°C .

In allen Fällen muß in wasserfreien Lösungen unter Luftausschluß gearbeitet werden. Die Polymerisation findet auch in Gegenwart von Monoolefinen statt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können aus 1,3-Diolefinen Polymere hergestellt werden, die mehr als 75% cis-1,4-Struktur besitzen. Diese Polymere besitzen je nach den eingehaltenen Reaktionsbedingungen der Polymerisation eine große Variationsbreite in bezug auf ihre Viskosität und andere physikalische Eigenschaften, die in eindeutiger und klar übersichtlicher Abhängigkeit von den Bedingungen, unter denen die Polymerisation abläuft, stehen.

Die Polymeren können dünnflüssig bis fest sein. Die leichte Variierbarkeit der Molmassen der Polymeren gestattet es, gezielt Polymere für spezielle Anwendungen herzustellen, z. B. können filmbildende Isoprenpolymere angefertigt werden.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die hohe Kontakt-Zeit-Ausbeute und die hohe Polymerenausbeute je Gramm eingesetzten Katalysators, die das Verfahren bereits bekannten überlegen macht. Die erhebliche Luftbeständigkeit vieler der als Katalysatorkomponenten verwendeten elektronenreichen Metallkomplexe mit Schiff'schen Basen als Liganden im festen Zustand gestattet eine unkomplizierte Arbeitsweise mit diesen Katalysatoren. Auf teure Ausgangsmaterialien, wie z. B. 2,2'-Dipyridyl wird verzichtet. Die Aktivität der Katalysatoren und die Geschwindigkeit der Polymerisation ist höher als bei den bekannten Verfahren. Das entstehende Polymer besitzt einen hohen Anteil an cis-1,4-Struktur und die Katalysatoren sind so luftstabil, daß sie leicht gehandhabt werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren soll an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1:

0,47 g (0,6 mmol) Bis(benzil-bis-p-methylphenylimin)nickel werden in 120 ml Toluol gelöst. Zur Lösung werden anschließend 8 mmol $AlBr_3$ gelöst in 20 ml Cyclohexan, eingetropft. Das Gemisch wird 5 Min. gerührt, bevor mit dem Einleiten gasförmigen Butadiens begonnen wird. Durch Kühlen mit dem Wasserbad wird die Temperatur der Reaktionsmischung, die sich beim Einleiten des Butadiens erwärmt, auf 50 bis 55°C gehalten. Nach Aufnahme von 80 ml Butadien zeigt der Katalysator keine Ermüdungserscheinungen. Durch Zugabe von wenig Chlornwasserstoff, gelöst in Methanol, wird die Reaktion gestoppt, und die Lösung wird filtriert. Dabei können

etwa 2 g eines nicht in Toluol löslichen Gels abgetrennt werden. Aus der Filtrationslösung werden durch Zugabe von Methanol die Polymerprodukte ausgefällt, mit Methanol gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 74 g eines farblosen, zähen Polybutadiens, das nach Aussage der IR-Spektren 85% cis-1,4-Struktur besitzt.

Beispiel 2:

0,66 g (0,846 mmol) (Benzil-bis-phenylimin)-bis(triphenylphosphin)nickel werden in 120 ml Toluol gelöst und es werden 45 ml Butadien eingeleitet. Dabei erhöht sich die Temperatur der Lösung entsprechend der Lösungswärme des Butadiens, ohne daß eine Polymerisation beobachtet wird. Bei langsamer Zugabe von $AlBr_3$ ändert sich die Farbe der Lösung von violett nach gelbgrün.

Bei einem Ni:AL-Verhältnis von etwa 1:7 setzt unter starker Wärmeentwicklung eine rasche Polymerisation ein, die durch Kühlung mit einem Alkohol/Trockeneis-Bad abgefangen wird. Unter weiterer Kühlung wird bei 50 °C weiter Butadien eingeleitet. Die Reaktion wird auf die oben beschriebene Weise abgebrochen und die Lösung des Polymeren wie oben beschrieben weiter aufgearbeitet. Gel entsteht bei dieser Art Reaktionsführung nicht, es wird ein gummiartiges Polymeres erhalten, das nach den IR-Spektren 84% cis-1,4-Polybutadien enthält.

Beispiel 3:

0,835 g (1,1 mol) [Bis(triphenylphosphin)-benzaldehydphenylimin]nickel werden in 200 ml Toluol gelöst, mit 6,6 mmol $AlBr_3$ – gelöst in 20 ml Cyclohexan – versetzt und unter Rühren im Verlauf von 45 Min. mit 70 g Isopren versetzt. Durch Kühlen wird die Temperatur auf 30 °C gehalten. Nach Beendigung der Polymerisationsreaktionen, feststellbar durch ein Absinken der Temperatur, wird das Polyisopren durch Eingießen in Methanol gefällt und im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 100% eines farblosen, pulverigen Polymeren, das in Toluol ohne Anquellen löslich ist.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Polymerisation von 1,3-Diolefinen zur Herstellung von Polymeren mit überwiegend cis-1,4-Struktur in Anwesenheit von Katalysatoren und gegebenenfalls in inerten Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß 1,3-Diolefine mit Hilfe von elektronenreichen Metallkomplexverbindungen der 8. Nebengruppe, vorzugsweise des Nickels mit der allgemeinen Zusammensetzung: $ML_2ML(RR'R''P)_2$ und $MY(RR'R''P)_2$ in Kombination mit Lewis-Säuren, bestehend aus Metallhalogeniden, in an sich bekannter Weise polymerisiert werden, wobei M ein Metall der 8. Nebengruppe, insbesondere Nickel ist, R, R', R'' Alkylreste, Cycloalkylreste, Arylreste oder substituierte Arylreste sind, L ein zweizähliger Ligand ist, der zur Ausbildung von Chelatringen geeignet ist und ein konjugiertes 4 π -Elektronensystem enthält, und Y eine monofunktionelle Schiffsche Base ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexverbindung Bis-(benzil-bis-phenylimin)-nickel verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexverbindung (Bis-triphenylphosphin)-(Benzaldehydphenylimin)nickel verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallhalogenid Aluminiumbromid und Aluminiumchlorid verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Komplexverbindungen und Lewis-Säure zwischen 1:4 und 1:40 liegt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation im Temperaturbereich von -30 bis +100 °C durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft durchgeführt wird.